

Nemzetközi összehasonlító mikroelem-analízisek növényi és állati eredetű anyagokban

A pontosan mért mennyiségek ismerete korábban csak a kutatás területén volt követelmény, de ma már nem nélkülözhető a mezőgazdasági termelés egyik ágazatában sem. Míg ebben a tekintetben az érdekelt szakemberek jórészt azonos véleményen vannak, igen eltérő a pillanatnyilag elérhető, vagy elvárható pontosság megítélése. Így pl. legutóbbi felmérésünk során [2] a sertések részére és azonos termelés céljára gyártott ipari abrakkeverékekben az anorganikus összetevők oly mértékben ingadoztak, hogy az mind a felnevelés és a hizlalás gazdaságosságát, mind az állatok megkívánt fejlődését, esetenként az egészségi állapotát is veszélyeztette. Bár az eltérések egyaránt adódhattak a takarmányreceptúrák még mindig fellelhető eltérő előírásaiból, az előírások betartásának mellőzéséből, az alapanyagok összetételének a különbségéből, vagy a keverés hibáiból és az ellenőrzés lazaságából, az anyag értékelésében a legnagyobb vitát a laboratóriumi teljesítőképesség mai helyzete váltotta ki. A mérési pontosság és reprodukálhatóság reális mértéke szab határt mind az üzemek, mind a hatóságok ama törekvésének, hogy a tápanyag-gazdálkodást az általuk megkívánt minél gazdaságosabb irányba tereljék.

Az MTA illetékes szakbizottságának megbízásából egyikünk köranalízis segítségével már értékelte a hazai takarmányvizsgáló laboratóriumok teljesítőképességét [7]. Az azóta eltelt időszakban a műszeres analízis eszközei megsokasodtak, elvi felépítésükben, minőségükben egyaránt javultak, ezért tanulságosnak tartjuk egy, az elmúlt években lebonyolított nemzetközi összehasonlító elemzés eredményeit közreadni. A munkát a FAO European Cooperative Network on Trace Elements, Sub-Network C (Evaluation of the Effects of Trace Elements in Animal and Human Nutrition) keretében mi szerveztük. A részeredményekről eddig három alkalommal számoltunk be a résztvevőknek: Belgiumban (Gent, 1979. IV. 3—6.); Írországbán (Dublin, 1981. IV. 7—11.) és Dániában (Aarhus, 1983. V. 31.—VI. 3.).

Anyag és módszer

A munka során összesen 16 homogén mintát küldtünk szét az együttműködésben résztvevőknek. Ezek közül 12 anyag növényi, négy pedig állati eredetű volt: 1. rétiszéna-örlemény; 2. lucernaliszt; 3. korpá; 4. rozsnövényörlemény; 5. búzaliszt; 6. zöldtakarmányliszt; 7. búzaszemörlemény; 8. vegyes fűliszt; 9. borjútápszer; 10. szőlőlevél-örlemény; 11. nyárfalevél-örlemény; 12. halliszt; 13. fűliszt; 14. búzaszalma-örlemény; 15. húsliszt; 16. tojáspor. Az anyagok közül 11-et mi készítettünk elő (örlés, homogenizálás), míg az 1., 5. és 6. minta Finnországból, a 7. minta az NSZK-ból, a 8. pedig Írországból származott. Az önkéntes résztvevők a következők voltak: BELLANGER, J., Beaumont (Franciaország); BOKORI J., Budapest; FLEMING, G. A., Wexford (Írország); JONSSON, E., Uppsala (Svédország); KABATA-PENDIAS, A., Pulawy (Lengyelország); KÁLDY, A., Kosice (Csehszlovákia); KIRCHGESSNER, M., München (NSZK); KOIVISTOINEN, P., Helsinki (Finnország); KOSILLA, B., Vantaa (Finnország); KOVÁCS I., Budapest; MEYER, H., Hannover (NSZK); NEBREDÁ-CONESA, A., Burgos (Spanyolország); RHIS, T., Grandneuve (Svájc); RICHET, G., Versailles (Franciaország); RODRIGUEZ, J., Burgos

1.

A minták mikroelem-tartalmának átlaga

Elem		A minták sorszáma						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Fe mg/kg	\bar{x}	231,4	1130,2	172,0	94,1	50,6	174	73,6
	$s \pm$	24,48	95,0	14,6	46,6	6,46	18,05	14,3
	CV %	12,3	8,4	8,5	49,5	12,7	10,4	19,4
Mn mg/kg	\bar{x}	67,0	60,8	154,8	30,1	27,8	63,3	26,4
	$s \pm$	3,12	3,50	8,08	11,6	2,24	4,30	5,38
	CV %	4,66	5,75	5,22	38,5	8,06	6,8	20,4
Zn mg/kg	\bar{x}	32,0	22,4	86,8	14,0	31,9	32,8	21,4
	$s \pm$	3,36	2,33	6,25	6,36	2,85	3,19	1,68
	CV %	10,5	10,4	7,2	45,4	8,9	9,7	6,97
B mg/kg	\bar{x}	5,9	28,4	5,6	3,8	1,4	7,35	1,45
	$s \pm$	1,0	6,51	2,97	0,71	1,13	0,78	1,63
	CV %	17,0	23,0	23,0	19,0	81,0	11,0	112,3
Cu mg/kg	\bar{x}	6,88	6,26	12,16	3,25	4,39	7,11	3,84
	$s \pm$	1,02	0,89	0,83	1,64	0,31	0,77	1,21
	CV %	14,8	14,3	6,87	50,5	7,26	10,8	31,6
Mo mg/kg	\bar{x}	0,57	0,58	0,38	0,28	0,34	0,46	0,79
	$s \pm$	0,31	0,16	0,097	0,11	0,08	0,10	0,135
	CV %	55,2	28,1	25,6	39,3	25,2	21,9	17,0

(Spanyolország); SAARI, E., Oulu (Finnország); SELMER-OLSEN, A. R., As (Norvégia); SZABÓ V., Keszthely; TJOLL, J. CH., Lyngby (Dánia) és TÖLGYESI GY., Budapest.

A résztvevők átlagosan 7 elemzés eredményét küldték be határidőre, és a vizsgált mikroelemek száma átlagosan valamivel több volt, mint 6. Bár javasoltuk, hogy lehetőség szerint egységes (ajánlott) módszert (AOAC, majd [6]) is alkalmazzanak a résztvevők, csupán elenyésző esetben kaptunk ilyen eredményeket. Így a felsorolt adatok egyéni módszerekkel végzett vizsgálatok eredményeire vonatkoznak. Ez a tény az értékelést nem befolyásolja, mivel eltérőleg pl. a talaj oldható mikroelem-tartalmának vizsgálatától — ami módszerenként eltérő eredményeket ad — a növényi és állati eredetű anyagok (takarmánykomponensek) vizsgálatakor minden szakszerű módszerrel ugyanazon eredményt kell kapni. A beküldött adatokat mind felhasználtuk, mivel célunk nem bizonyos standard anyagok mikroelem-tartalmának nagy valószínűségű, pontos megállapítása volt, hanem annak a teljesítménynek a felmérése, amelyre egy válogatás nélküli, de az átlagosnál jobban felszerelt laboratóriumokban dolgozó, jól képzett nemzetközi szakemberekből álló mezőny ma képes.

Az eredmények és értékelésük

A vizsgált anyagok igen változatos mikroelem-tartalmat képviseltek (1. táblázat). A mg/kg-ban kifejezett koncentrációk szélső határai: **Fe**: 15,7—1263,4; **Mn**: 1,6—154,8; **Zn**: 4,9—164,8; **B**: 1,14—112,6; **Cu**: 3,0—37,3; **Mo**: 0,15—0,79. Az általános mezőgazdasági gyakorlatban legfeljebb a molibdén koncentrációja ingadozik szélesebb intervallumban. Az eredmények legfontosabb mutatója a variációs együttható (CV), amely — mint az átlagértéktől való eltérés százaléka — a legkülönbözőbb dimenziók esetén összehasonlítható. A 16 anyag adatainak átlagában legpontosabban (helyesebben a legegýöntetűbben) a cinket elemezték (2. táblázat). A

táblázat

és szórása a beküldött eredmények alapján

A minták sorszáma								
8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
104,8	15,7	171,0	339,5	210,8	480,3	181,9	1263,4	81,7
20,3	6,9	43,1	107,2	39,4	22,2	61,5	112,4	22,8
19,4	43,9	21,2	26,9	18,7	4,6	33,8	8,9	27,9
67,6	1,9	57,6	94,6	15,1	33,2	17,1	19,7	1,6
9,74	1,42	13,29	14,03	2,62	7,1	5,7	4,8	1,5
14,4	73,3	23,1	14,8	17,4	21,5	33,1	24,2	93,6
25,1	43,8	37,9	164,8	78,5	20,5	4,9	132,5	46,4
2,28	5,74	3,76	21,8	8,9	1,6	1,6	14,5	9,7
9,11	13,1	9,9	13,22	11,3	7,8	32,7	10,9	20,8
4,77	1,92	18,9	112,6	5,69	3,69	2,77	1,91	1,14
2,03	1,40	8,32	38,6	2,66	1,24	1,70	0,13	0,95
42,6	72,9	44,0	34,3	46,3	33,5	63,8	6,8	84,0
7,71	5,65	37,3	11,45	7,54	5,4	3,3	8,4	3,0
2,22	2,20	9,47	3,09	1,53	1,9	2,7	3,2	2,3
28,8	38,9	25,4	26,9	20,3	35,4	81,2	37,9	77,9
0,72	0,41	0,55	0,44	0,33	0,45	0,69	0,43	0,15
0,176	0,262	0,22	0,246	0,312	0,27	0,16	0,36	0,17
24,5	64,0	39,5	56,4	93,1	60,3	22,7	84,5	113,4

14,2%-ot kitevő szórás azt mutatja, hogy a minták átlagos 49,7 mg/kg cinkkoncentrációja jóval pontosabban volt mérhető, mint az átlagosan hatszor akkora átlagos töménységben (300,9 mg/kg) szereplő vasé. A vas 20,4%-os és a mangán 25,3%-os szórása még azon a határon belül van, amelyet egy szigorú utasítások betartása nélkül dolgozó, laza mezőnyben még egyáltalában el lehet fogadni. A bór-, a réz- és a molibdénmeghatározások eredményeinek nagy szórása az összképet annyira lerontja, hogy végeredményképpen a hat fontosabb és gyakrabban vizsgált mikroelemre nézve a reprodukálhatóság csak 30,7%-kal jellemezhető.

Tanulságos összevetni ezen eredményt a korábbi magyarországi köranalízis [7] eredményeivel, amikor is a résztvevők egyetlen mintát az előbbi 6 elemre nézve 27,5%-os átlagos eltéréssel elemeztek. Az eredmények szórása a kiugró értékek elhagyásával:

Elem	Fe	Mn	Zn	B	Cu	Mo
CV%	23,8	36,3	35,0	21,8	16,6	31,8

Az összesített eredmények áttekintésekor hamar szembeötlő, hogy a kiugróan nagy szórások legtöbbször a kis koncentrációkkal kapcsolatban jelentkeztek. Itt feltehetően nem csupán a meghatározott elem alacsony koncentrációja, hanem a mátrix-anyagok viszonylagos túlsúlya is analitikai nehézséget okoz. Korrelációt számítva a minták átlagosan mért mikroelem-tartalma, valamint az ugyanakkor számítható variációs együttható között, valóban minden elemnél negatív kapcsolatot állapíthatunk meg, mely esetünkben a mangánnál és a molibdénnél szignifikáns (2. táblázat). Ez azt jelenti, hogy alacsonyabb koncentráció-tartományban számíthatunk a hibák növekedésével.

Természetesen, ha akár biometria (Dixon-féle próba), akár egyéb szakmai megfontolásokból egy vagy több kiugró elemzési eredményt figyelmen kívül hagyunk, a reprodukálhatóság

számértéke ugrásszerűen megnövekedhet. Így pl. a 4. számú minta, mely kalászoslaskor gyűjtött rozsnövény örleménye volt, öt elemre átlagosan 45,1%-os eltéréssel, míg a kiugró értékek elhagyásával 15,7%-os eltéréssel jellemezhető (3. táblázat). A közel harmadára csökkenő szórás elsősorban arra utal, hogy mind a hazai, mind a nemzetközi mezőnyben vannak rutinosabb és kevésbé felkészült laboratóriumok. Természetesen meghívások alapján könnyen lehetne szervezni olyan köranalízist is, melynek az eredményei a klasszikusnak számító mikroelemek tekintetében csupán 3–8% között szóródnak.

2. táblázat

A gyakrabban elemzett hat mikroelem eredményeinek átlagos variációs együtthatója, valamint a minták mikroelem-tartalmának abszolút értéke és a variációs együttható közötti korrelációs együtthatók

Elem	A laborok közti szórás a 16 minta átlagában	$\bar{x} - CV$
Fe	20,4	-0,47
Mn	25,3	-0,60
Zn	14,2	-0,25
B	44,6	-0,17
Cu	31,3	-0,26
Mo	48,3	-0,64
átlagosan	30,7%	

Fontos információnak tartjuk, hogy pilanatnyilag egy-egy laboratórium átlagosan mintegy 6 mikroelemet határoz meg rutinszerűen. A nagy különbségek (a meghatározott elemek száma 4–13) adódhatnak mind a különböző feladatokból, mind az eltérő műszerezettség és személyi feltételekből. Mi a munkahelyünkön rutinszerűen 7 mikroelemet (Al, Fe, Mn, Zn, B, Cu, Mo) minden mezőgazdasági jellegű mintában meghatározunk, és be vagyunk rendezkedve néhány anyagféléseég fluorra és arzénre történő vizsgálatára is. Azt a felfogást osztjuk, hogy nagyszámú elem pontos elemzéséhez feltétlenül szükséges különböző analitikai technikák (módszerek) alkalmazása. A technika mai állása mellett nagyobb számú elem meghatározásával járó, igényesebb feladatok ellátására SAARI és PAASO [6] műszeregyüttesét tartjuk közel ideálisnak.

Bár egyik vizsgálati anyagunkat sem szántuk vonatkozási standardnak, és nem is

készült belőlük nagyobb mennyiség, homogenitásuk mind az elővizsgálatok, mind a köranalízis során megerősítést nyert. Az egyes laboratóriumok által többszöri ismétlésben vizsgált anyagok összetételének a reprodukálhatósága kiváló volt. Így pl. az 1. minta Mn-tartalmát az *F* jelű labor 1,0%, a 2. minta Fe-tartalmát az *A* jelű labor 1,4%, a 12. minta Zn-koncentrációját az *L* jelű labor 0,5%-os variációs együttható mellett elemezte. Ezzel elérkeztünk értékelésünk legfontosabb pontjához, az egy-egy laboratóriumon belüli (reprodukálhatóság) és a laboratóriumok közötti (megbízhatóság) elemzések pontosságának a kérdéséhez.

A jelenlegi vizsgálatok megerősítik azon korábbi tapasztalatokat, miszerint nem esetlegesen gondatlan, elnagyolt laboratóriumi munka és metodikai részletkérdések, hanem rendszeresen jelentkező, és egy-egy laboratóriumban megoldatlan általános módszertani hibák felelősek a köranalízisekben kapott értékek viszonylag nagy szórásáért. Az egyes laboratóriumokra is részletes táblázatok anyagából csak egy konkrét példával világítjuk meg a jelenlegi helyzetet. Míg a 10. számú minta mangántartalmát az *L* jelű laboratórium $38,6 \pm 1,7$; 4,4% értékkel jellemezte, az *N* jelű labor $70,5 \pm 1,29$; 1,8% értékkel. A jó reprodukáló képesség viszont olyan nagy abszolútérték különbséget mutat, ami 41,3% CV értéket eredményez. Tévedés lenne azt hinni, hogy a különbségek csupán abból adódnak, hogy pl. valaki polarográffal, másvalaki pedig kolorimetriásan méri a rezet. BOWEN [2] „kale powder” standardjában annak idején az *A* jelű labor $7,35 \pm 1,05$ ppm Al-tartalmat mért, míg az *S* jelű labor $78,5 \pm 2,5$ ppm-et. Az eltérés nagysága és jelentősége csak fokozódik akkor, ha figyelembe vesszük, hogy mindketten aktivációs elemzéssel kapták eredményeiket. A szélteben elterjedt atomabszorpciós eljárás sem segíti e tekintetben a felkészületlen analitikust. Így pl. egy magyarországi összehasonlító elemzésben a közismerten jól meghatározható cinket egy lucernamintában a 15. jelű laboratórium 0,9% relatív hibával, míg a 17. jelű laboratórium 1,3%

3. táblázat
A FAO 4-es számú minta mikroelem-analitikai eredményei

Elem	Az összes beküldött adat figyelembevételével		A kiugró értékek elhagyásával	
	mg/kg	CV%	mg/kg	CV%
Fe	94,1 ± 46,6	49,5%	113,7 ± 18,8	16,5%
Mn	30,1 ± 11,6	38,5%	34,8 ± 3,04	8,7%
Zn	14,0 ± 6,36	45,4%	16,6 ± 2,00	12,0%
Cu	3,25 ± 1,64	50,5%	4,22 ± 0,09	2,1%
Mo	0,28 ± 0,11	39,3%	0,28 ± 0,11	39,3%
átlag		44,6%		15,7%

relatív hibával határozta meg AAS készüléken. A közölt abszolút értékekben azonban 100%-nál is nagyobb az eltérés: 44,4 ppm és 18,2 ppm cink.

Gyakori és fontos kérdés, hogy az analitikai eredményekben mutatkozó eltérések mekkora hányada adódhat az előkészítés módjából, és mekkora a tulajdonképpeni elemzésből. Az általunk koordinált FAO köranalízis során nem volt módunkban ilyen részletesen betekinteni a vizsgálatok menetébe. Tanulságosnak tartjuk azonban ismertetni egy önkéntes magyarországi mikroelem-módszertani köranalízisnek Keszthelyen 1970. június 6-án kiértékelt vizsgálatát, amellyel ezt a problémát kívántuk ellenőrizni. (4. táblázat). A standardul szolgáló anyagot nyolc laboratórium a saját módszereivel és vegyszereivel készítette elő (roncsolás, hamvasztás, oldatkészítés), majd a kész oldatokat szétküldte, és azokat mind a 8 laboratórium a saját módszereivel megelemezte. A mangánmeghatározást a 2. jelű laboratóriumban nem végezték el, a 7. laboratórium pedig nem kapta meg az 1., 2. és 6. labortól az oldatot. Így is elegendő adat van azonban annak az eldöntésére, hogy az előkészítés vagy az elemzés okozott-e

4. táblázat
Nyolc laboratórium által előkészített kendermag-standard mangánértékei
ppm-ben, hét labor elemzési adatai alapján

A vizsgáló labor száma	A minta előkészítését, valamint az oldat szétküldését végző laboratóriumok száma								Átlag- érték
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
1.	86,8	85,0	85,6	85,0	90,4	85,6	100,8	98,4	89,7
2.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	73	91	73	88	79	73	77	132	85,7
4.	—	67,5	72,5	70,0	70,0	73,0	76,0	60,0	69,8
5.	82,0	84,0	82,0	88,4	90,0	90,0	87,6	101,0	88,1
6.	76	80	80	82	87	80	82	94	82,6
7.	—	—	47,9	38,6	52,4	—	40,7	44,0	44,7
8.	76	76	68	78	82	76	80	96	79,0
Átlagérték	78,8	80,6	72,7	75,1	78,7	79,6	77,7	76,5	

Az előkészítés statisztikai adatai: 77,4 ± 2,6; 3,3%

Az elemzés statisztikai adatai: 77,1 ± 15,8; 20,4%

5. táblázat

Három növény minta elemzésénél a laboratóriumok közti szórás mértéke (CV%) a kiugró értékek elhagyásával (FAO, Shankill, 1981. ápr. 7.)

Minta jelzése	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Pb	Cr	Cd	Átlag
P ₁ - S _i	11,0	9,8	17,8	9,1	87,5	45,2	79,0	41,8	85,0	42,9
P ₂ - G _b	20,5	11,9	9,6	12,5	96,3	19,5	23,2	40,2	19,5	28,1
P ₃ - F _w	12,5	7,7	6,6	9,3	129,7	68,1	58,3	51,6	15,5	39,9

átlag: 37,0

az adott esetben nagyobb szórást. Az adatok összevetéséből az előkészítés 3,3% CV-értékkel, míg az elemzések 20,4% CV-értékkel jellemezhetők. Még akkor is, ha feltételezzük, hogy a 7. számú labor egy 2-es szorzófaktorral igen nagy mértékben tévedett, és emiatt az összesítésből kihagyjuk azt, az elemzés szórása még mindig 8,8% marad.

Megállva ennél a példánál, ismét felhívjuk a figyelmet arra, hogy meghívások alapon működő hivatásos analitikusok köranalízise természetesen kedvezőbb képet ad, mint egy olyan együttesé, ahol a résztvevők egy része mezőgazda vagy állatorvos. Nem volt cél, de meggyőződésünk, hogy a 20 laboratóriumból ki tudnánk emelni egy olyan 6—7 fős csoportot, akiknek az eredményei az említett elemekkel kapcsolatban mindenképpen 5% CV-érték alatt maradnának.

Rövid összevetésben értelmezni kell a hat elemre és 12 mintára kapott 30,7% szórást (2. táblázat), ami kétségtelenül durva hibákat fed fel. BOWEN [2] megadott adataiból számolva az érintett 6 elemet átlagosan 14,7% hibával elemezték a résztvevők, legkisebb eltéréssel a bórt (9,23%), legnagyobb eltéréssel a molibdént (20,17%). Ezen adatok azonban a kiugró értékek figyelmen kívül hagyása után adódnak, így eljárva optikailag jobb az eredmény, bár lesújtó, hogy a nagy rendszeres hibával dolgozó analitikusok a felmérést megelőző időszakban számos elméleti és gyakorlati kérdésben félrevezető adatok tömegét szolgáltatták. A korábban említett 27 magyar laboratórium közel azonos szórással elemzett.

Egy, a KGST szervezésében lezajlott köranalízisben 12 különböző növény minta mikroelem-analízisében a laboratóriumok közötti szórás mértéke a legkevesbé és a legjobban variáló növényfajok esetében a következő volt (KGST ankét, Jéna, 1973. június 30.):

Elem	Fe	Mn	Zn	B	Cu	Mo
CV%	11,6—32,5	12,8—40,6	15,6—47,1	18,1—71,2	26,0—57,0	8,1—65,7

Míg pl. a cukorrépalevél cinktartalmát ($58,2 \pm 9,1$) 15,6% szórással, a zab cinktartalmát ($17,5 \pm 8,2$) 47,1% szórással elemezték. A füzetnyi adatsort értékelve kitűnik az általános tendencia: az alacsonyabb koncentrációk egyezése rosszabb.

Végezetül egy, a FAO szervezésében elemzett három növény minta mikroelem-tartalmának reprodukálhatóságát mutatjuk be (5. táblázat). Élesen elválik a gyakrabban vizsgált (Fe, Mn, Zn, Cu) és a ritkábban meghatározott (Co, Ni, Pb, Cr, Cd) elemek csoportja. Az utóbbiakban lényegesen rosszabbak az eredmények. Ilyeténképpen a több laborban meghatározott elemekre vonatkozóan összességében számítható átlagos 37,0%-os CV még jobbnak is tekinthető, mint az általunk szervezett felméréseké.

Gyakorlati következtetések

Bár célunk csupán az volt, hogy a takarmányozás és a táplálkozástudomány területén működő laboratóriumok teljesítőképességén keresztül az ásványi elemekre vonatkozó adataiknak az összehasonlíthatóságáról meggyőződjünk, néhány, a gyakorlatban is felhasználható analitikai tapasztalatot sikerült szereznünk.

1. Megállapítható, hogy a teljesen *indokolatlan mértékű eltérések* legfőbb oka a *rendszeres módszertani hibákban keresendő*. Ez legtöbbször az elégtelen módszertani előkészítő munka következménye. Így egy-egy munkahely esetenként igen nagy pontossággal reprodukálja a valóságtól eltérő eredményeit, melyekben éppen a megismételhető (rossz) adatok miatt nem kételkedik. Egy köranalízisben való részvétel, és a gyenge szereplés helyes reakciójaként legtöbbször megtalálják és kiküszöbölik a hibát. Így pl. egy korábban szervezett analitikai munkacsoport ilyen módon ülésről-ülésre javította az eredményeit.

2. Megfigyeléseink és tapasztalataink szerint az eredményt rontó számtalan, ismétlődő *ok* közül *leggyakoribb a mátrix-anyagok* kémiai vagy fizikai *zavaró hatása*, a *feltárás* során fellépő veszteségek, a *vegyszerek* szennyeződése, a túl kis bemérésekkel vagy kis térfogatú *pipettákkal* való *manipulációk hibája*, vagy egyszerűen több apró hiba véletlenül egy irányba való összegeződése.

3. Kiderült, hogy a piacon kapható nagyteljesítményű műszeres analitikai készülékek használata mellett is az Európában működő *kutató- és rutinlaboratóriumok legtöbbje* átlagosan *csak 6 mikroelemet vizsgál*. Ily módon az élenjáró kutatók megállapításai a kisebb koncentrációban szereplő és újabban nélkülözhetetlenek megismert elemekkel kapcsolatban csak évek múlva fognak átmenni a gyakorlatba. A jelenlegi helyzet tarthatatlanságára jellemző, hogy amíg pl. a szelénrel kapcsolatban — takarmányozási jelentőségére hivatkozva — igen sok cikk jelent meg hazai szerzők tollából is, nincsen tudásunk olyan intézményről, ahol rutinszerűen mérnék ezt az elemet.

4. Természetesen a *pontosság tekintetében mindig kompromisszumot kell tenni*. Mégis lényegesen *nagyobb analitikai fegyelem követelhető meg ott, ahol* (pl. a malomiparban) *ugyanazon anyag* beltartalmát kell állandóan vizsgálni. Pl. a búzaszem *mikroelem-tartalma* genetikai determináltság következtében *csak szűk határon belül változik*. Ilyen módon az analitikus ugyanis ismeri a háttéranyagokat, így módja van már az előkészítés során a zavaró hatásokat kiküszöbölni, és a mintát az optimális mérési tartományra hígítani. Teljesen ismeretlen összetételű anyag elemzések hosszú elővizsgálatokra lenne szükség, amire sokszor nem tudnak időt biztosítani. Kompromisszumra készítetik az analitikust az automata beadagolású készülékek is. Egy-egy minta összetétele esetenként a pontatlanul mérhető alsó, vagy a lineáristól eltérő felső határtartományba esik.

Némely hazai laboratóriumban az indokolatlan mennyiségi elvárások sokszor okai a felületes munkának. Viszont tudomásul kell venni, hogy esetenként 100 adat 30%-os pontossággal mérve több és értékesebb információt ad, mint 3 adat 1%-os pontossággal. Annak eldöntéséhez, hogy pl. a Duna—Tisza közén hol várható krómhiány, kevésbé pontos, de sok adat szükséges. Akkor azonban, amikor pl. a 19 megyei laboratóriumnak több évi munkájához szükséges krómstandard oldatot készítjük elő, időt és fáradságot nem kímélve ezen egyetlen vizsgálatot a lehető legpontosabban kell elvégezni.

5. A *költségtényező* mind az anyagok, mind a műszerek és a személyzet vonatkozásában *beleszól az elemzések pontosságába*, de csak akkor, ha az *időtényező jelentősége is fennáll*. 32 éves agrokémiai tapasztalatunk arra enged következtetni, hogy kis mintaátfutással gyakorlott analitikus szerényebb eszközökkel is kielégítően dolgozhat. Változatos összetételű anyagok vizsgálatakor, ha egyúttal nagy mintaszámról van szó, és a munkamegosztásban kisebb felkészültségű segédszemélyzetnek is nagy szerepe van, csak jól műszerezett, jelentős mennyiségű, homogén vegyszerkészletekkel rendelkező „nagyüzem” tud helytállni. Hazai

vonatkozásban már az is nagy segítséget jelentene, ha elérhető áron és mennyiségben több olyan homogén standard anyag lenne kereskedelmi forgalomban, ami lehetővé tenné a szerényebben felszerelt munkahelyek számára is módszereik összehasonlítását és ellenőrzését.

Összefoglalás

A FAO European Cooperative Network on Trace Elements, Sub-Network C (Evaluation of the Effects of Trace Elements in Animal and Human Nutrition) keretében köranalízis során önkéntes résztvevők 16, homogén növényi és állati eredetű takarmánykomponenst vizsgáltak mikroelemekre. A hat fontosabb mikroelemet (Fe, Mn, Zn, B, Cu, Mo) a résztvevők átlagosan 30,7% hibával határozták meg. Hasonló szórással vizsgáltak a magyar laboratóriumok 1975-ben, és közel az előbbi nagyságú eltérés mutatkozott KGST és más FAO köranalitikai együttműködés során is. A legjobb eredményt a cink elemzése adta, itt ugyanis csupán 14,2% variációs együtthatóval jellemezhetjük a szórást, míg a molibdén eredményei 48,3% szórással voltak az átlag körül. A mangán és a molibdén esetében szignifikáns, negatív korreláció volt számítható az elem mintabeli koncentrációja és a hiba nagysága között. Kisebb koncentrációknál a laboratóriumok vizsgálata közötti szórás jelentősen növekedett.

A köranalízis legfontosabb tanulsága, hogy a szisztematikus hiba okozza az eltéréseket, mivel az egyes laboratóriumokon belüli pontosság (reprodukálhatóság) sokkal kedvezőbb volt, mint a résztvevők eredményei közötti egyezés. Meglepő, hogy a műszeres analitika fejlődése ellenére, viszonylag jól felszerelt munkahelyeken is csak 6 mikroelemet vizsgálnak rendszeresen. Ilyen módon a kutatás derékháda is lemaradt az élenjáró intézményektől, ahol ma már 10–15 mikroelemet rendszeresen, rutinszerűen vizsgálnak.

A hasonló összehasonlító elemzésekben való részvétel minden kis- és közepes laboratórium számára lehetőséget nyújt a módszeres hibák kiküszöbölésére. A legnagyobb biztonságot ugyanis a két egymástól független mérési rendszer jelenti, pl. atomabszorpció — polarográfia, fotometria — aktivációs analízis, stb. Ilyen párhuzamos eszköztárral viszont csak igen kevés intézmény rendelkezik. Az ismertetetthez hasonló együttműködés, amelyben nincsenek módszertani megkötöttségek, a különböző metodikák használata következtében a rendszeres hibák felfedésének és kiküszöbölésének a legegyszerűbb és leggazdaságosabb eszköze.

Irodalom

- [1] BOKORI J. & TÖLGYESI GY.: Sertésállományunk ásványianyag ellátottságáról. Magyar Állatorvosok Lapja. 38. 556—561. 1983.
- [2] BOWEN, H. J. M.: Comparative elemental analyses of a standard plant material. Analyst. 92. 124—131. 1967.
- [3] NEUBERT, P.: Bericht über die Auswertung der Ergebnisse der Pflanzenenqueten. Kézirat. Jéna. 1973. VI. 30. KGST ankét.
- [4] Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. (Ed.: HORWITZ, W.) 13. kiadás. A.O.A.C. Washington. 1980.
- [5] Report of the 1981 Consultation on the European Cooperative Network on Trace Elements. Held in Shankill, Ireland, 7—10 April 1981.
- [6] SAARI, E. & PAASO, A.: Mineral element composition of Finnish foods. II. Analytical methods. Acta Agric. Scand. Suppl. 22. 15—25. 1980.
- [7] TÖLGYESI GY.: A takarmányvizsgáló laboratóriumok teljesítőképessége az ásványianyag-elemzés területén. Magyar Állatorvosok Lapja. 30. 525—529. 1975.

TÖLGYESI GYÖRGY és BOKORI JÓZSEF

Állatorvostudományi Egyetem, Budapest

Érkezett: 1983. július 20.